

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

100 04 581.2

**Anmeldetag:**

02. Februar 2000

**Anmelder/Inhaber:**

Dr. Robert N u s k o, 93055 Regensburg/DE;  
Dr. Georg M a i e r, 93055 Regensburg/DE;  
Dr. Raimund B r o t s a c k, 93055 Regensburg/DE

**Bezeichnung:**

Mittel und Verfahren zur Brunnensanierung

**IPC:**

E 03 B 3/15

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. Mai 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Klöstermeyer



## Beschreibung

31.01.2000

**Titel:**

### **Mittel und Verfahren zur Brunnensanierung**

Die Erfindung betrifft chemische Mittel zur Brunnenentockerung entsprechend dem Anspruch 1, sowie Verfahren zur Entockerung und allgemein zur Sanierung von Brunnen mittels der erfindungsgemäßen Mittel.

Bei der Wassergewinnung aus Brunnen kommt es im Lauf der Nutzungszeit zu verschiedenen Alterungseffekten am Brunnen. Durch diese Effekte wird die förderbare Wassermenge geringer. Am häufigsten treten Versandung, Versinterung und Verockerung auf. Zur Beseitigung dieser unerwünschten Abnahme der Brunnenleistung wurden mechanische, hydraulische und chemische Verfahren entwickelt, die alleine oder in Kombination zur Brunnensanierung eingesetzt werden. Abhängig vom Einzelfall ist das optimale Mittel, bzw. das optimale Verfahren zur Sanierung zu ermitteln. Dabei sind Faktoren wie z.B. Baumaterialien, Strömung und Verfrachtung im Brunnen, Versandung, Grad der Versinterung, Zusammensetzung des Ockers (überwiegend Eisen oder Mangan), Wirtschaftlichkeit der Sanierung etc. in Betracht zu ziehen.

Der im folgenden dargestellte Stand der Technik ist u.a. im DVGW Merkblatt W 130 (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., DVGW Eschborn, April 1992) nachzulesen. Bei der Verockerung handelt es sich um Ablagerungen von Eisen- und Manganverbindungen in den Bereichen der Kiesschüttung, der Filterrohrschlitze und in den Brunnen umgebenden, porösen Äquifer. Brunnenocker verengen den zum Wasserdurchtritt erforderlichen Porenraum. Aufgrund der überwiegend festen mineralischen Natur des Brunnenockers und seiner Verteilung auf unzugänglichen Materialien sind nach einer mechanisch – hydraulischen Behandlung fast immer chemische Mittel zur Entockerung erforderlich. Es werden annähernd ausschließlich anorganische Säuren zum Lösen des Ockers eingesetzt. Der Lösemechanismus basiert darauf, daß die den Ocker bildenden in Wasser schwerlöslichen Fe(III)- und Mn(IV)-Verbindungen bei pH-Werten kleiner als 2 in Form ihrer hydratisierten Kationen in der Lösung stabilisiert werden können. Als besonders wirkungsvoll zur Beseitigung stark Fe-haltiger Ocker hat sich eine Kombination aus Salzsäure und Wasserstoffperoxid herausgestellt. Wasserstoffperoxid wird an Fe-Verbindungen katalytisch zersetzt; die dabei freigesetzten Gase entstehen zumindest teilweise im Inneren der Ockerschicht und führen so zum Absprengen der harten Ockerkruste. Die abgesprengten Ockerkrusten sind so klein, daß sie durch hydraulische Verfahren bzw. einfach durch Ausspülen entfernt werden können. Neben Mineralsäuren werden z.T. auch organische Säuren zum Lösen des Ockers eingesetzt. Sie verfügen nicht über das Aufschlußvermögen von hochkonzentrierten Mineralsäuren, dafür sind sie verträglich mit metallischen und hölzernen Brunnenbaumaterialien.

5

Umweltfreundlich gestaltbare, da rein mechanisch abzuwickelnde Brunnensanierungen führen meist nicht zu der gewünschten Steigerung der Förderleistungen. Auch Kombinationen von hydraulischen und mechanischen Verfahren vermögen es nicht den Brunnenocker wirkungsvoll zu entfernen.

Pyrotechnische Verfahren, wie z.B. das in DE 19808621 A1 dargestellte beschreiten einen völlig anderen Weg in der Brunnensanierung, doch ist die universelle Einsetzbarkeit derartiger Verfahren fraglich.

Die Verwendung von konzentrierten Mineralsäuren zur Brunnenentockerung birgt z.T. erhebliche Gefahren beim Transport und bei der Verwendung in sich. Neben der korrosiven und stark ätzenden Wirkung der Salzsäure können ihre Dämpfe massive Schäden an den Atmungsorganen hervorrufen. Darüber hinaus ist die Verwendung der Salzsäure auf derartige Brunnen beschränkt, deren Baumaterialien extrem niedrige pH-Werte ertragen können. Brunnen mit metallischen Baumaterialien und Brunnen mit Holzkonstruktionen sind nur eingeschränkt mit Salzsäure regenerierbar.

Wasserstoffperoxid ist ähnlich behutsam zu transportieren und zu verwenden wie Salzsäure. Gelangen Verunreinigungen in einen Behälter mit Wasserstoffperoxid, so kann eine katalytische Zersetzung des Peroxids mit starker Gasentwicklung initiiert werden. Häufige Folge derartiger Vorgänge ist das Platzen des Behälters und der unkontrollierte Austritt der höchst reaktiven Chemikalie. Auch mit Salzsäure gemischtes Peroxid entwickelt im Lauf der Zeit Gas, so daß eine erhebliche Gefahr durch falsche Benutzung (vorzeitiges Mischen von Salzsäure und Wasserstoffperoxid) besteht. In hohen Konzentrationen gemischt kann aus einer Salzsäure / Wasserstoffperoxidsmischung unter ungünstigen Umständen giftiges Chlorgas entweichen.

Die Verwendung organischer Säuren zum Entockern von Brunnen ist aufgrund der beschränkten Wirkung dieser Substanzen nicht optimal. Ein weiterer Nachteil ist, daß viele organische Säuren von Bakterien verstoffwechselt werden können und so durch den Eintrag organischer Säuren u.U. zu einer Verkeimung des Brunnens beigetragen wird.

Aufgabe der Erfindung ist es chemische Mittel zur Brunnenentockerung bereit zu stellen, die bei neutralen pH-Werten ohne großes Gefährdungspotential beim Transport und der Verwendung eingesetzt werden können und die eine effektive Entockerung unabhängig von den Brunnenbaumaterialien und der Ockerzusammensetzung garantieren.

Diese Aufgaben werden durch chemische Mittel mit den Merkmalen des Anspruch 1 gelöst.

Dithionit und Pyrosulfit in neutraler wäßriger Lösung verfügen über ein großes Aufschlußvermögen gegenüber Brunnenocker. Überwiegend Mn(IV)-haltige Ocker werden unter Reduktion des Mn(IV) zu Mn(II) gelöst. Überwiegend Fe(III)-haltige Ocker werden unter Reduktion des Fe(III) zu Fe(II) z.T. in Form kleinerer Partikel abgesprengt und z.T. aufgelöst. Diese Abplatzungen sind – ähnlich wie beim System Salzsäure / Wasserstoffperoxid eine Folge der Reduktion des Fe(III) zu Fe(II) in der Tiefe der Ockerschicht. Durch die resultierende Veränderung in den Bindungsverhältnissen und im Volumen der Verbindungen wird das Absprengen kleinerer Partikel ermöglicht. Dithionitlösungen und Pyrosulfitlösungen, bzw. Mischungen dieser Lösungen sind ebenso wirksam wie Mischungen aus Salzsäure und Wasserstoffperoxid. Aufgrund der pH-neutralen Anwendungsmöglichkeit und ihres reduzierenden Charakters sind die erfindungsgemäßen Mittel auch in Gegenwart von Metallen uneingeschränkt einsetzbar. Korrodierte Metallteile, wie z.B. Leitungen werden durch die erfindungsgemäßen Mittel schonend entrostet, womit

6

00 40 00

sich deren Lebensdauer und deren Funktion deutlich steigern läßt. Die Gefahren beim Transport und der Verwendung sind deutlich niedriger als bei der Verwendung von Salzsäure und / oder Wasserstoffperoxid. Das bei der Reaktion mit dem Ocker final entstehende Sulfat ist toxikologisch und ökologisch unproblematisch. Als technische Chemikalien sind Dithionit und Pyrosulfit, v.a. als Natriumdithionit bzw. als Natriumpyrosulfit kostengünstig zu erwerben und damit wirtschaftlich in der Anwendung. Aus Regenerierlösungen und Spüllösungen sind Dithionit / Pyrosulfit und deren Reaktionsprodukte durch Fällung – ggf. nach Oxidation – durch Fällung zu entfernen. Weiterer Vorteil der Verwendung von Dithionit und / oder Pyrosulfit sind deren entkeimende Wirkung.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind im folgenden näher beschrieben.

#### Beispiel 1:

##### Verwendete Substanzen bzw. Agenzien:

Verwendet werden mit Brunnenocker umhüllter Brunnenfilterkies, wobei der Brunnenocker eine feste Schicht von durchschnittlich ca. 2 mm Dicke um die Kieskörner (die in einer Korngrößenfraktion von 0,2 bis 0,5 mm vorliegen) bildet. Der Brunnenocker setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Fe(III)-Verbindungen zusammen. Die ockerumhüllten Kieskörner werden bei 60 °C auf Gewichtskonstanz getrocknet.

Zum Entfernen des Brunnenockers von den Kieskörnern durch den beschriebenen Löse- und Absprengeffekt wird eine frisch angesetzte 10 % ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser (z.B. 100 g Natriumdithionit pro 1 kg Lösung) verwendet.

##### Versuchsdurchführung:

5,00 g der mit Brunnenocker umhüllten, getrockneten Kieskörner werden in 5 ml frisch angesetzte 10 %ige Natriumdithionit-Lösung gegeben. Die Probe (pH-Wert <sub>(Anfang)</sub> ca. 7) wird dann 16 Stunden lang ohne mechanischen Einfluß (Rühren, Ultraschall o.ä.) bei 20 °C stehengelassen.

Nach Ablauf von 16 Stunden wird die Probe zum Abschälen von locker anhaftendem Brunnenocker gelinde geschüttelt und die übrig gebliebene Ockerprobe (Kieskörner mit Brunnenocker umhüllt) von der flüssigen Phase (restliche Natriumdithionit-Lösung mit abgesprengten Ockerpartikeln) abgetrennt.

Die übrig gebliebenen ockerumhüllten Kieskörner werden auf Gewichtskonstanz getrocknet und zurückgewogen.

##### Ergebnis:

Es bleiben 3,30 g ockerumhüllte Kieskörner übrig. Das entspricht einer Abnahme von 34 %, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Filterkiesmenge. Eine deutliche, gravimetrisch nicht erfaßte Menge Brunnenocker verbleibt in Form relativ kleiner Partikel in der Lösung. Diese Partikel wurden während des Versuches von den Filterkieskörnern abgesprengt.

Der pH-Wert ändert sich während der Reaktion nicht, oder nur unwesentlich: pH <sub>(Ende)</sub> ca. 7

##### Vergleich zu dem bisher angewendeten Verfahren:

Eine Reaktionslösung, die 0,3 m HCl (pH<sub>(Anfang)</sub> ca. 0,5) und 5 % Wasserstoffperoxid enthält, entfernt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (wie Reaktionszeit und –temperatur) etwa 20 % der ursprünglich eingesetzten Filterkiesmenge. Unter Berücksichtigung der Tatsachen, daß die Filterkieskörner aus Ockerhülle und Kieselsteinkern bestehen und sich der Kieselsteinkern unter den gewählten Aufschlußbedingungen nicht lösen sollte, fällt der Vergleich des Entockerungspotentials zwischen den beiden Mitteln noch deutlicher zugunsten der erfindungsgemäßen Dithionitlösung aus.

## Beispiel 2:

### Verwendete Substanzen bzw. Agenzien:

Verwendet werden mit Brunnenocker umhüllter Brunnenfilterkies, wobei der Brunnenocker eine feste Schicht von durchschnittlich ca. 1 mm Dicke um die Kieskörner (die in einer Korngrößenfraktion von 0,2 bis 0,5 mm vorliegen) bildet. Der Brunnenocker setzt sich in diesem Beispiel chemisch überwiegend aus schwerlöslichen Mn(IV)-Verbindungen zusammen. Die ockerumhüllten Kieskörner werden bei 60 °C auf Gewichtskonstanz getrocknet.

Zum Entfernen des Brunnenockers von den Kieskörnern durch den beschriebenen Löse- und Absprengeffekt wird eine frisch angesetzte 10 % ige Lösung von festem Natriumdithionit in Wasser (z.B. 100 g Natriumdithionit pro 1 kg Lösung) verwendet.

### Versuchsdurchführung:

5,00 g der mit Brunnenocker umhüllten, getrockneten Kieskörner werden in 5 ml frisch angesetzte 10 %ige Natriumdithionit-Lösung gegeben. Die Probe (pH-Wert (Anfang) ca. 7) wird dann 16 Stunden lang ohne mechanischen Einfluß (Rühren, Ultraschall o.ä.) bei 20 °C stehengelassen.

Nach Ablauf von 16 Stunden wird die Probe Brunnenocker gelinde geschüttelt und die übrig gebliebene Ockerprobe (Kieskörner mit Brunnenocker umhüllt) von der flüssigen Phase (restliche Natriumdithionit-Lösung) abgetrennt.

Die übrig gebliebenen ockerumhüllten Kieskörner werden auf Gewichtskonstanz getrocknet und zurückgewogen.

### Ergebnis:

Es bleiben 2,60 g ockerumhüllte Kieskörner übrig. Das entspricht einer Abnahme von 48 %, bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Filterkiesmenge. Es verbleibt keine nennenswerte Menge kleiner Partikel in der Lösung. Der vom Filterkies entfernte Ocker wurde nach Reduktion des Mn(IV) zu Mn(II) echt gelöst. Der bei dem v.a. Fe(III)-haltigen Filterkies aufgetretene Absprengeffekt konnte hier nicht werden.

Der pH-Wert ändert sich während der Reaktion nicht, oder nur unwesentlich: pH (Ende) ca. 7

### Vergleich zu dem bisher angewendeten Verfahren:

Eine Reaktionslösung, die 0,3 m HCl (pH (Anfang) ca. 0,5) und 5 % Wasserstoffperoxid enthält, entfernt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (wie Reaktionszeit und -temperatur) etwa 28 % der ursprünglich eingesetzten Filterkiesmenge. Unter Berücksichtigung der Tatsachen, daß die Filterkieskörner aus Ockerhülle und Kieselsteinkern bestehen und sich der Kieselsteinkern unter den gewählten Aufschlußbedingungen nicht lösen sollte, fällt der Vergleich des Entockerungspotentials zwischen den beiden Mitteln auch bei v.a. Mn-haltigen Filterkiesen noch deutlicher zugunsten der erfindungsgemäßen Dithionitlösung aus.

## Patentansprüche

31.01.2000

1. Chemisches Mittel zur Entockerung von Brunnen, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Mittel Dithionit und / oder Pyrosulfit in einer Anwendungskonzentration am Wirkort zwischen 0,5 und 25 Gewichtsprozent enthält und dadurch gekennzeichnet, daß dieses Mittel bei pH-Werten zwischen 4,5 und 9,5 zum Einsatz kommt und dadurch gekennzeichnet, daß es bei der Behandlung stark Eisen(III)-haltiger in Wasser schwerlöslicher Brunnenocker unter Reduktion des Fe(III) zu Fe(II) zur Bildung von zumindest teilweise ungelösten farblosen Fe(II)-Verbindungen führt, wobei diese Fe(II)-Verbindungen ein von den ursprünglichen Fe(III)-Verbindungen unterschiedliches Volumen einnehmen, was sich in einem Abplatzen von Ockerschichten bemerkbar macht.
2. Chemisches Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dithionit in Form eines Alkalisalzes eingesetzt wird, wobei die Verwendung von Natriumdithionit und / oder Natriumpyrosulfit bevorzugt wird.
3. Chemisches Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumdithionit und / oder Natriumpyrosulfit mit einer Anwendungskonzentration am Wirkort zwischen 5 und 15 Gewichtsprozent eingesetzt wird, wobei eine Konzentration von 10 Gewichtsprozent bevorzugt wird.
4. Chemisches Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei der Entockerung im Bereich zwischen 6 und 8 liegt, wobei ein neutraler pH-Wert von 7 bevorzugt wird.
5. Chemisches Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu Dithionit und / oder Pyrosulfit weitere Reduktionsmittel enthalten sind
6. Chemisches Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei diesem weiteren Reduktionsmittel um elementares Magnesium handelt, wobei der Einsatz von Mg-Pulver oder Mg-Gries bevorzugt wird.
7. Chemisches Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den genannten Stoffen noch weitere Hilfsstoffe eingesetzt werden, wobei es sich bei diesen Hilfsstoffen bevorzugt um Komplexbildner, grenzflächenaktive Substanzen, pH-Wert Regulatoren wie z.B. Säuren, Basen oder Puffersysteme, Mittel zur Einstellung der Viskosität, Lösungsvermittler, Netzmittel, Füllstoffe, Stabilisatoren oder Mittel zur Einstellung der Leitfähigkeit handelt.
8. Chemisches Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als pH-Wert Regulator ein Alkalimetallhydroxid und / oder ein Alkalimetallcarbonat eingesetzt wird, wobei NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  die bevorzugt eingesetzten Verbindungen sind.

9. Chemisches Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß dieses Mittel in festem oder halbfestem Zustand in Form eines Feststoffes bzw. eines Feststoffgemisches vertrieben wird, womit unter anderem Pulver, Tabs, Gels und Pasten gemeint sind.
10. Chemisches Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß dieses Mittel in flüssigem Zustand in Form einer wäßrigen Lösung, Emulsion oder Dispersion vertrieben wird.
11. Chemisches Mittel nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,  
daß dieses Mittel vor Gebrauch durch Mischen mit Wasser oder mit einer wäßrigen Lösung auf eine entsprechende Gebrauchskonzentration und eine passende Gebrauchskonsistenz gebracht wird.
12. Verfahren zur Entockerung von Brunnen, dadurch gekennzeichnet,  
daß eines der in einem der Ansprüche 1 bis 11 genannten chemischen Mittel zur Entockerung genutzt wird.
13. Verfahren nach dem vorgenannten Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei dem zu entfernenden Brunnenocker um in Wasser unlösliche Verbindungen von Fe(III) und / oder Mn(IV) handelt.
14. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß überwiegend aus Fe(III)-Verbindungen bestehende, fest inkrustierte Ocker durch den Einsatz erfindungsgemäßer chemischer Mittel in Form kleiner schalenartiger Bruchstücke abgesprengt werden und so durch Spülen aus dem Brunnen entfernt werden können.
15. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß überwiegend aus Mn(IV)-Verbindungen bestehende, fest inkrustierte Ocker durch den Einsatz erfindungsgemäßer chemischer Mittel nach zumindest teilweiser Reduktion des Mn(IV) zu Mn(II) aufgelöst werden und so durch Spülen aus dem Brunnen entfernt werden können.
16. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet,  
daß die erfindungsgemäßen chemischen Mittel in den Brunnen eingebracht werden und nach einer angemessenen Reaktionszeit wieder aus dem Brunnen entfernt werden, wobei eine mehrfache Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel, sowie eine sequentielle Behandlung mit anderen Mitteln, sowie ein Nachspülen mit Wasser sinnvoll sein können.
17. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet,  
daß die erfindungsgemäßen chemischen Mittel unter Druck und ggf. bei erhöhter Temperatur umgepumpt werden.
18. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet,  
daß es in Kombination mit einem anderen chemischen und / oder hydraulischen und / oder mechanischen Verfahren zur Brunnensanierung eingesetzt wird.